

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

EIG CONCERT-Japan 共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「金属-空気二次電池用新規カーボンフリー電極の開発」
2. 研究期間：2018年4月～2022年3月
3. 主な参加研究者名：
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	忠永 清治	教授	北海道大学	研究統括
研究参加者	三浦 章	准教授	北海道大学	触媒合成
研究参加者	Nataly Carolina Rosero-Navarro	助教	北海道大学	電気化学的評価
研究期間中の全参加研究者数			12名	

相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Mario APARICIO	Senior Researcher	Glass and Ceramic Institute, CSIC	研究代表者 水系電解液を用いた金属-空気二次電池の開発
主たる共同研究者	Tugrul CETINKAYA	Associate Professor	Sakarya University	非水系電解質を用いた金属-空気二次電池の開発
主たる共同研究者	Alejandro A. FRANCO	Professor	Université de Picardie Jules Verne	非水系電解質を用いた金属-空気二次電池の開発
研究期間中の全参加研究者数			15名	

4. 国際共同研究の概要

リチウム-空気二次電池を代表とする金属-空気二次電池が次世代の高エネルギー密度の蓄電素子として期待されている。しかし、空気極触媒層に用いる炭素材料が、充放電時における劣化の原因の一つとなっている。そこで本研究では、サイクル特性に優れた金属-空気二次電池の開発に向けて、炭素を含まない空気極触媒層を開発することを目的とした。

電池系として、水系電解液を用いる亜鉛-空気二次電池、非水系電解液を用いる系として、リチウム-空気（酸素）二次電池に取り組んだ。電極触媒、触媒担体（導電助剤）、ガス拡散層のそれぞれについて、非カーボン材料の適用の可能性を検討した。

電極触媒に関して、スペイン、トルコ、日本チームで、新たな酸素還元反応触媒系を見出した。また、これらの電極触媒、導電助剤および触媒担体として多孔質 TiN または ZrN、ガス拡散層にニッケルフォームを用いたカーボンフリー亜鉛-空気二次電池を構築し、この電池が充放電挙動を示すことを明らかにした。トルコおよびフランスチームの技術指導・助言に基づき、亜鉛-空気二次電池と同様の構成で、カーボンフリーのリチウム-酸素二次電池を構築し、充放電が可能であることを実証した。

今回国際共同研究により取り組んだ様々な電極触媒材料・導電助剤の多孔質化や低温合

成の手法は、金属-空気二次電池用電極材料の合成だけでなく、他の様々な機能性材料への展開が期待できる。

今回の国際共同研究を切っ掛けに、それぞれの研究チームでの研究交流を継続して行っており、さらなる発展が期待できる。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

スペイン、トルコ、日本チームで、新たな酸素還元反応触媒系を見出した。また、これらの電極触媒、多孔質 TiN または ZrN を導電助剤、ガス拡散層にニッケルフォームを用いたカーボンフリー亜鉛-空気二次電池を構築し、この電池が充放電挙動を示すことを示した。トルコおよびフランスチームの技術指導・助言に基づき、日本チームで、亜鉛-空気二次電池と同様の構成で、カーボンフリーのリチウム-酸素二次電池を構築し、充放電が可能であることを実証した。

5-2 国際共同研究による相乗効果

これまでに水系電解液を用いる電極触媒のみ研究を行っていた日本とスペインチームと、これまでに非水系電解液を用いるリチウム-酸素二次電池のみを研究してきたフランスとトルコのグループが、カーボンフリー金属-空気二次電池の開発という一つの目標に取り組んだことは、本国際共同研究の相乗効果として評価できる。日本チームはこの共同研究をきっかけにリチウム-酸素電池の研究を推進可能となった。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

本国際共同研究は、次世代電池として期待されている金属-空気二次電池の電極部分における基礎的な研究であることから、実用化までには多くの問題点が存在する。したがって、短期間での社会への波及効果は困難である。しかし、今回国際共同研究により取り組んだ金属窒化物や金属酸化物の低温合成や多孔質化の成果は、金属-空気二次電池用電極触媒の合成だけでなく、他の様々な電気化学デバイスや機能性材料への展開が期待できる。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
EIG CONCERT-Japan Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Novel carbon-free cathode materials for metal-air rechargeable batteries」
2. Research period : 04/2018 ~ 03/2022
3. Main participants :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	TADANAGA Kiyoharu	Professor	Hokkaido University	Research Management
Collaborator	MIURA Akira	Associate Professor	Hokkaido University	Preparation of Catalysts
Collaborator	Nataly Carolina ROSERO-NAVARRO	Assistant Professor	Hokkaido University	Electrochemical Characterization
Total number of participants throughout the research period: 12				

Partner-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Mario APARICIO	Senior Researcher	Glass and Ceramic Institute, CSIC	Principal Investigator Preparation of Catalyst and Zn-Air battery
Co-PI	Tugrul CETINKAYA	Associate Professor	Sakarya University	Preparation of Catalyst and Li-O ₂ battery
Co-PI	Alejandro A. FRANCO	Professor	Université de Picardie Jules Verne	Design of Li-O ₂ battery
Total number of participants throughout the research period: 15				

4. Summary of the international joint research

Metal-air secondary batteries, such as the lithium-air battery, are expected to be the next generation of high energy density storage devices. However, the carbon material used in the air electrode catalyst layer is one reason for degradation during charge and discharge. Thus, the purpose of this study was to develop a carbon-free air electrode catalyst layer for the development of a metal-air secondary battery with excellent cycle performance.

As battery systems, we worked on a zinc-air secondary battery using an aqueous electrolyte and a lithium-air (oxygen) secondary battery using a non-aqueous electrolyte. The possibility of using non-carbon materials for the electrocatalyst, catalyst support (conductivity additive), and gas diffusion layer was investigated.

For electrocatalysts, new oxygen reduction catalyst systems were developed by the Spanish, Turkish, and Japanese teams. Carbon-free zinc-air secondary batteries were constructed using these catalysts, porous TiN or ZrN as a conductive additive (or catalyst support), and nickel foam as the gas diffusion layer, and it was found that these batteries exhibit charge-discharge behavior. Based on technical guidance and advice from the Turkish and French teams, a carbon-free lithium-oxygen rechargeable battery was constructed with the similar configuration as the carbon-free zinc-air battery, and its charge-discharge capability

was demonstrated.

The approaches to porous and low-temperature synthesis of various catalytic materials and conductive additives that were worked on through this international joint research are expected to be applied not only to the synthesis of electrode materials for metal-air batteries, but also to a variety of other functional materials.

The international joint research collaboration prompted the research teams to continue their research exchanges, and further advances can be expected.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

The Spanish, Turkish, and Japanese teams each developed new oxygen reduction catalyst systems. A carbon-free zinc-air battery using these catalysts, porous TiN or ZrN as a conductive additive, and nickel foam as a gas diffusion layer was constructed, and this battery was shown to exhibit charge-discharge behavior. Based on technical guidance and advice from the Turkish and French teams, the Japanese team constructed a carbon-free lithium-oxygen rechargeable battery with the same configuration as the zinc-air battery, and demonstrated that the battery can be charged and discharged.

5-2 Synergistic effects of the joint research

In this joint research, the Japanese and Spanish teams, having studied only electrocatalysts using aqueous electrolytes, and the French and Turkish groups, having studied only lithium-oxygen rechargeable batteries using non-aqueous electrolytes, worked together with the single goal of developing carbon-free metal-air rechargeable batteries. This collaboration itself is highly recognized as the synergistic effect of this international collaboration. The Japanese team was now able to study lithium-oxygen batteries as a result of this joint research.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

Because this international joint research is basic research on the electrode part of the metal-air batteries, which are expected to be the next-generation batteries, many problems exist before they are put into practical use. Therefore, it is difficult to have a rapid ripple effect on society. However, the results of low-temperature synthesis and porous metal nitrides and metal oxides, which were achieved through this international joint research, are expected to be applied not only to the synthesis of electrocatalysts for metal-air batteries, but also to various other electrochemical devices and functional materials.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文) 発表件数 : 計 0 件
該当なし

*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文) : 発表件数 : 計 6 件
・査読有り : 発表件数 : 計 6 件

1. Y. Iwai, A. Miura, N. C. Rosero-Navarro, M. Higuchi, K. Tadanaga, "Composition, valence and oxygen reduction reaction activity of Mn-based layered double hydroxides", *J. Asian Ceram. Soc.*, **2019**, 7, 147-153

DOI: 10.1080/21870764.2019.1581321.

2. Y. Iwai, T. Ikka, A. Miura, N. C. Rosero-Navarro, S. Iwamura, I. Ogino, S. R. Mukai, K. Tadanaga, "Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction of Ni-Mn-Fe Layered Double Hydroxide-Carbon Gel Composite", *Chemistry Letters*, **2019**, 48, 696-699 DOI: 10.1246/cl.190036.

3. S. Ishiyama, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, M. Higuchi, K. Tadanaga, "Mg-Al layered double hydroxide as an electrolyte membrane for aqueous ammonia fuel cell", *Mater. Res. Bull.* 2019, **119**, 110561 DOI: 10.1016/j.materresbull.2019.110561.

4. J. Odahara, W. Sun, A. Miura, N. C. Rosero-Navarro, M. Nagao, I. Tanaka, G. Ceder, K. Tadanaga, "Self-Combustion Synthesis of Novel Metastable Ternary Molybdenum Nitrides", *ACS Materials Letters*, **2019**, 1, 64-70 DOI: 10.1021/acsmaterialslett.9b00057.

5. A. Miura, S. Ishiyama, D. Kubo, N. C. Rosero-Navarro, K. Tadanaga, "Synthesis and ionic conductivity of a high-entropy layered hydroxide", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **2020**, 128, 336-339 DOI: 10.2109/jcersj2.20001.

6. Y. Ohigashi, A. Higuchi, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, K. Tadanaga, "Preparation of Cu₃N thin films by nitridation of solution process-derived thin films using urea", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2022, 101, 24-28 DOI: 10.1007/s10971-021-05685-w.

・査読無し : 発表件数 : 計 0 件
該当なし

*その他の著作物 (相手側研究チームとの共著総説、書籍など) : 発表件数 : 計 0 件
該当なし

*その他の著作物 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など) : 発表件数 : 計 0 件
該当なし

2. 学会発表

*口頭発表 (相手側研究チームとの連名発表)
発表件数 : 計 2 件 (うち招待講演 : 0 件)

*口頭発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)
発表件数 : 計 7 件 (うち招待講演 : 0 件)

*ポスター発表 (相手側研究チームとの連名発表)
発表件数 : 計 2 件

*ポスター発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数 : 計 1 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

1. Mini-symposium on Novel Carbon-Free Cathode Materials for Metal-Air Rechargeable Batteries, 主催者 : 忠永清治 (北海道大学・教授)、北海道大学工学部フロンティア応用科学研究棟、北海道、日本、2017 年 11 月 7 日、参加人数 40 名

4. 研究交流の実績 (主要な実績)

【合同ミーティング】

・2018 年 5 月 23 日 : キックオフミーティング、ガラス・セラミックス研究所、マドリード、スペイン

・2019 年 11 月 6 日 : 全体ミーティング、北海道大学工学部材料化学棟、北海道、日本

【学生・研究者の派遣、受入】

・2019 年 9 月 : 日本から学生 2 名 (および助教 1 名) が、フランスチームおよびスペインチームを 3 日間ずつ訪問し、リチウム-空気二次電池の評価、電極触媒材料合成に関する技術を取得した。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数 : 0 件

6. 受賞・新聞報道等

受賞

日本セラミックス協会平成 30 年度東北北海道支部研究発表会 優秀発表賞、岩井悠 (学生)、2018 年 11 月 3 日

新聞報道

鉄鋼新聞、金属窒化物で新合成法、2019 年 5 月 20 日

7. その他

特になし